

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-89520

(P2001-89520A)

(43) 公開日 平成13年4月3日 (2001.4.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 8 F 8/28

C 0 8 F 8/28

4 J 1 0 0

16/06

16/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平11-266030

(22) 出願日

平成11年9月20日 (1999.9.20)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 青木 利之

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業  
株式会社内

(72) 発明者 三宅 祥隆

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業  
株式会社内

Fターム (参考) 4J100 AD02P BC59H CA01 CA31

DA25 GC35 HA43 HA56 HC16

HE12 JA01 JA03 JA43

(54) 【発明の名称】 ポリビニルアセタール樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸触媒の存在下に水相中でポリビニルアルコールとアルデヒド類の縮合反応で生成したポリビニルアセタール樹脂スラリー中の酸触媒を中和する過程で生成する中和塩等のポリビニルアセタール樹脂粒子内の取り込みを抑制し、夾雑電解質の含有量の少ない優れたポリビニルアセタール樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸触媒の存在下に水相中でポリビニルアルコールとアルデヒド類とを縮合反応させて得られたポリビニルアセタール樹脂生成物を中和、水洗するポリビニルアセタール樹脂の製造方法であって、上記中和、水洗工程は、複数回繰り返して行われ、初回の中和反応は、得られたポリビニルアセタール樹脂生成物が、該樹脂生成物のガラス転移温度に達すると同時に実施されることを特徴とするポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸触媒の存在下に水相中でポリビニルアルコールとアルデヒド類とを縮合反応させて得られたポリビニルアセタール樹脂生成物を中和、水洗するポリビニルアセタール樹脂の製造方法であって、上記中和、水洗工程は、複数回繰り返して行われ、初回の中和反応は、得られたポリビニルアセタール樹脂生成物が、該樹脂生成物のガラス転移温度に達すると同時に実施されることを特徴とするポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

【請求項2】 初回の中和水洗後に行われる中和反応が、得られたポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度以上の温度に達した後に実施されることを特徴とする請求項1記載のポリビニルアセタール樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリビニルアセタール樹脂の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリビニルブチラール樹脂に代表されるポリビニルアセタール樹脂は、その優れた接着性によって、塗料、接着剤、安全ガラス用中間膜等の広範な分野で汎用されている。これらのポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールとアルデヒド類とを縮合反応させて得られるが、その製造方法としては、ポリビニルアルコールを有機溶媒に分散させ、酸触媒を用い、アルデヒド化合物を加えて反応させ、生成したポリビニルアセタール樹脂溶液からポリビニルアセタール樹脂を析出させた後、水洗乾燥させる溶解法や酸触媒の存在下に水相中で反応が進行し、生成したポリビニルアセタール樹脂が溶解性を失って生成系に粒子状に沈殿して反応系の水溶媒から分離する沈殿法等が知られている。上記沈殿法は、単一工程で水溶液から粉末状のポリビニルアセタール樹脂を得ることができるので、生成系のポリビニルアセタール樹脂の有機溶剤溶液からポリビニルアセタール樹脂を析出させる工程を余分に必要とする溶解法に比して工程が少なく且つ容易であり、より高い生産性を示す方法として評価される。

【0003】しかし、沈殿法は、反応温度が高くなって生成系のポリビニルアセタール樹脂の粒子が粗大化し易く、その結果、粗大化したポリビニルアセタール樹脂の粒子内に、使用した酸触媒が多量に取り込まれることとなる。

【0004】上記酸触媒等の残渣の夾雑は、ポリビニルアセタール樹脂をセラミックス系電子部品のバインダー等の用途に供される場合、特に、その品質が問題とされるものであって、上記ポリビニルアセタール樹脂の品質低下を避けるため、前記する縮合反応を比較的低温度で実施し、生成系のポリビニルアセタール樹脂を微粒子化している。

【0005】しかし、如何に生成系のポリビニルアセタール樹脂を微粒子化しても、得られたスラリー状生成物から水洗のみで上記酸触媒等の夾雑を含まないポリビニルアセタール樹脂を分離することは難しく、通常、水洗工程に中和工程が組み込まれる。即ち、前記する縮合反応で得られたスラリー状生成物の母液中の酸触媒を中和剤を投入する常温中和、又は、水洗して酸触媒濃度を減じた後、上記中和剤を投入し、中和塩及び残存中和剤を水洗し、乾燥して微粒子状ポリビニルアセタール樹脂を製品化している。

【0006】然るに、上記酸触媒の中和反応は、反応熱によって得られた微粒子状ポリビニルアセタール樹脂が、そのガラス転移温度（以下、T<sub>g</sub>と略称する）以上の中和恒温域の温度になって粒子同士の合着が発生し、合着粒子内に中和塩及び残存中和剤が一部取り込まれてしまい、次で行われる水洗処理では、これらの合着粒子内に取り込まれた中和塩等を完全には洗浄除去することが難しくなる。上記中和反応の中和恒温域の温度を低下させようと中和剤投入量を加減すると酸触媒が残存し、別にポリビニルアセタール樹脂の品質問題を惹起することになる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事実鑑みなされたものであって、その目的とするところは、前記する縮合反応で生成したポリビニルアセタール樹脂スラリー中の酸触媒を中和する過程で生成する中和塩等の、ポリビニルアセタール樹脂粒子内への取り込みを抑制し、夾雑電解質の含有量の少ない優れたポリビニルアセタール樹脂を製造する方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法は、酸触媒の存在下に水相中でポリビニルアルコールとアルデヒド類とを縮合反応させて得られたポリビニルアセタール樹脂生成物を中和、水洗するポリビニルアセタール樹脂の製造方法であって、上記中和、水洗工程は、複数回繰り返して行われ、初回の中和反応は、得られたポリビニルアセタール樹脂生成物が、該樹脂生成物のガラス転移温度に達すると同時に実施されるものである。

【0009】請求項2記載の発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法は、請求項1記載の発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法であって、初回の中和水洗後に行われる中和反応が、得られたポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度以上の温度に達した後に実施されるものである。

【0010】本発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法で用いられるポリビニルアルコール及びアルデヒド類は、酸触媒の存在下に水相中で縮合反応によりアセタール化し、これらよりポリビニルアセタール樹脂が得られるものであれば特に限定されるものではない。上記酸

触媒は、上記アセタール化反応を良好に触媒するものであれば特に限定されるものではない。

【0011】本発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法にあって、複数回繰り返して行われる上記中和、水洗工程は、中和処理が施され、水洗処理される工程が少なくとも2回以上行われることを指すものであるが、先ず水洗して酸触媒濃度を減じた後、上記中和剤を投入し、更に水洗処理するように、1回の中和処理に対して、水洗処理が複数回にわたる場合でも、中和処理の内容から、上記中和、水洗工程は1回とカウントされるものである。

【0012】請求項1記載の発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法は、酸触媒の存在下に水相中でポリビニルアルコールとアルデヒド類とを縮合反応させて得られたポリビニルアセタール樹脂生成物を中和、水洗するポリビニルアセタール樹脂の製造方法にあって、上記中和、水洗工程は、複数回繰り返して行われ、初回の中和反応は、得られたポリビニルアセタール樹脂生成物が、該樹脂生成物のTgに達すると同時に実施されるものである。ポリビニルアセタール樹脂の粒子同士の合着が阻止され、もしくは合着が発生する前に、生成した中和塩及び残存中和剤が洗い流される。よって、ポリビニルアセタール樹脂の粒子に付着し、もしくは該粒子内に取り込まれた中和塩及び残存中和剤は極めて微量となり、繰り返して行われる中和、水洗工程によって、中和塩及び残存中和剤等の夾雑量は、より低レベルとなって、半導体素子等の電子部品等に供されるセラミックス類のバインダー等として高い性能を発揮し得るものとなるのである。

【0013】請求項2記載の発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法は、請求項1記載の発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法にあって、初回の中和水洗後に行われる中和反応が、得られたポリビニルアセタール樹脂のTg以上の温度に達した後に実施されるものである。初回の中和水洗によって殆ど除去され、僅かに残存する酸触媒も、中和恒温時のポリビニルアセタール樹脂のTg以上の温度において新たな中和剤によって中和処理されるので、殆ど完全に中和され、水洗によってポリビニルアセタール樹脂より除去される。

【0014】上記中和処理においてポリビニルアセタール樹脂は、そのTg以上の中和恒温域の温度に曝されるので、該樹脂粒子同士の合着の発生はあるが、既に繰り返して行われた中和、水洗工程の後であるので、合着粒子内に一部取り込まれている中和塩等の夾雑物も極微量となっており、水洗、乾燥後のポリビニルアセタール樹脂粒子中の、残存中和塩及び残存中和剤量は極微量となっているのである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるもので

はない。

【0016】（実施例1）常法により、鹼化度97.5%、重合度360のポリビニルアルコール283gを純水2657gに加え、攪拌して溶解させた。得られたポリビニルアルコール水溶液に濃度35重量%の塩酸364gとn-ブチルアルデヒド196gを加えてアセタール化反応を行い、白色微粒子からなるポリビニルアセタール樹脂スラリーを得た。得られたポリビニルアセタール樹脂微粒子の見掛け粒子径は10~20μm、アセタール化度は74モル%、Tgは61℃であった。

【0017】得られたポリビニルアセタール樹脂スラリー母液中の塩素含有量が10ppmになるまで水洗して酸触媒濃度を減じた後、ポリビニルアセタール樹脂スラリー4000重量部を、該ポリビニルアセタール樹脂スラリー濃度が10重量%になるように調整し、ソーダ灰4重量部を添加し、攪拌しながら中和処理系の温度が61℃となるまで加熱した。上記中和処理系の温度が61℃に達したとき、直ちに水洗処理を行い生成した中和塩と残存中和剤等を除去した。第1次の中和、水洗後のポリビニルアセタール樹脂スラリー母液中の塩素含有量が10ppm、ナトリウム含有量が6ppmであった。

【0018】次いで、第1次の中和、水洗処理が行われたポリビニルアセタール樹脂スラリー4000重量部を、該ポリビニルアセタール樹脂スラリー濃度が10重量%になるように調整し、ソーダ灰0.5重量部を添加し、攪拌しながら中和処理系の温度が65℃となるまで加熱し、中和恒温を3時間とった後、水洗処理を行い生成した中和塩と残存中和剤等を除去した。第2次の中和、水洗後のポリビニルアセタール樹脂スラリー母液中の塩素含有量が10ppm、ナトリウム含有量が8ppmであった。第2次の中和、水洗処理されたポリビニルアセタール樹脂スラリーを乾燥し、白色微粒子状のポリビニルアセタール樹脂を作製した。得られたポリビニルアセタール樹脂の見掛け粒子径は80~100μm、塩素含有量が59ppm、ナトリウム含有量が46ppmであった。

【0019】（比較例1）実施例1の第1次の中和、水洗処理の中和処理系の温度を、61℃から65℃に変更し、中和恒温を3時間とった後、水洗処理を行ったこと以外は、実施例1と同様に、中和、水洗処理を行い、1回の中和、水洗処理後、乾燥工程を経て、白色微粒子状のポリビニルアセタール樹脂を作製した。中和、水洗処理後のポリビニルアセタール樹脂スラリー母液中の塩素含有量が8ppm、ナトリウム含有量が7ppmであった。又、得られたポリビニルアセタール樹脂の見掛け粒子径は80~100μm、塩素含有量が320ppm、ナトリウム含有量が300ppmであった。

【0020】（実施例2）常法により、鹼化度94.8%、重合度820のポリビニルアルコール322gを純水2597gに加え、攪拌して溶解させた。得られたポ

5

リビニルアルコール水溶液に濃度35重量%の塩酸364gとn-ブチルアルデヒド217gを加えてアセタール化反応を行い、白色微粒子からなるポリビニルアセタール樹脂スラリーを得た。得られたポリビニルアセタール樹脂微粒子の見掛け粒子径は10~20 $\mu$ m、アセタール化度は74モル%、Tgは60℃であった。

【0021】以降の工程は、第1次の中和、水洗工程における中和時の加熱温度を60℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして第2次の中和、水洗工程並びに乾燥工程を経て白色微粒子状のポリビニルアセタール樹脂を作製した。第1次の中和、水洗後のポリビニルアセタール樹脂スラリー母液中の塩素含有量が8ppm、ナトリウム含有量が6ppmであり、第2次の中和、水洗後のポリビニルアセタール樹脂スラリー母液中の塩素含有量が9ppm、ナトリウム含有量が8ppmであった。又、得られたポリビニルアセタール樹脂の見掛け粒子径は80~100 $\mu$ m、塩素含有量が120ppm、ナトリウム含有量が96ppmであった。

【0022】(比較例2)実施例2の第1次の中和、水洗処理の中和処理系の温度を、60℃から65℃に変更し、中和恒温を3時間とった後、水洗処理を行ったこと以外は、実施例1と同様に、中和、水洗処理を行い、1回の中和、水洗処理後、乾燥工程を経て、白色微粒子状のポリビニルアセタール樹脂を作製した。中和、水洗処理後のポリビニルアセタール樹脂スラリー母液中の塩素含有量が10ppm、ナトリウム含有量が8ppmであった。又、得られたポリビニルアセタール樹脂の見掛け粒子径は80~100 $\mu$ m、塩素含有量が420ppm、ナトリウム含有量が390ppmであった。

【0023】

6

【発明の効果】請求項1記載の発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法は、上述のように構成されているので、酸触媒の存在下に水相中でポリビニルアルコールとアルデヒド類を縮合反応させて得られたポリビニルアセタール樹脂スラリーの中和処理工程において、ポリビニルアセタール樹脂の粒子同士の合着が阻止され、もしくは合着が発生する前に、生成した中和塩及び残存中和剤を洗い流すものであるためポリビニルアセタール樹脂の粒子に付着し、もしくは該粒子内に取り込まれた中和塩及び残存中和剤は極めて微量となり、繰り返し行われる中和、水洗工程によって、中和塩及び残存中和剤等の夾雑量は、より低レベルとなっており、半導体素子等の電子部品等に供されるセラミックス類のバインダー等として高い性能を発揮し得るものとなるのである。

【0024】請求項2記載の発明のポリビニルアセタール樹脂の製造方法は、上述のように構成されているので、前記する効果を奏すると共に、先の中和水洗によって殆ど除去され、僅かに残存する酸触媒は、中和恒温時のポリビニルアセタール樹脂のTg以上の温度において新たな中和剤によって中和処理されるので、殆ど完全に中和され、水洗によってポリビニルアセタール樹脂より除去される。

【0025】上記中和処理においてポリビニルアセタール樹脂は、そのTg以上の中和恒温域の温度に曝されるので、該樹脂粒子同士の合着の発生はあるが、既に繰り返し行われた中和、水洗工程の後であるので、合着粒子内に一部取り込まれる中和塩等の夾雑物も極微量となっており、水洗、乾燥後のポリビニルアセタール樹脂粒子は、残存中和塩及び残存中和剤量は極微量となっているのである。